

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AE  
IDS ①

(11)Publication number : 2001-253033

(43)Date of publication of application : 18.09.2001

(51)Int.Cl.

B32B 27/40

B32B 7/06

C09J 7/02

G09F 3/02

(21)Application number : 2000-065227

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.2000

(72)Inventor : MIYAKE TOSHIYUKI

## (54) MARKING FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low environmental load type marking film having a suitable film strength, flexibility and shape followability, excellent cuttability and executability when used, much color developability of high saturation color and weather resistance and capable of being easily discarded by incinerating after use.

SOLUTION: In the marking film, a base material layer made of a thermoplastic resin not substantially containing a halogen and colored, an adhesive layer and a mold release material layer are sequentially laminated in this order. In this case, a tearing strength measured based on a B method (Elmendorf tearing method) of JIS K-7128 of the base material layer is 0.8 to 3 N. This marking film has a two-layer constitution of laminating an acrylic urethane resin layer and an urethane resin layer as the base material layer. This marking film has a surface side (non-adhesive layer side) of the base material layer of a two-layer constitution of a colored transparent layer and the adhesive layer side of a white opaque layer. This marking film has a thickness of each layer of the base material layer of a two-layer constitution of 10 to 80  $\mu\text{m}$  and a total thickness of 20 to 160  $\mu\text{m}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The laminating of the base material layer, binder layer, and release agent layer which it becomes and comes to color is carried out to this order, and they consist of thermoplastics which does not contain a halogen substantially, and it is JIS of the above-mentioned base material layer. Marking film characterized by the tearing strength measured based on B law (Elmendorf-type method) of K-7128 being 0.8-3N.

[Claim 2] The marking film according to claim 1 with which a base material layer is characterized by being made with the bilayer configuration to which the laminating of an acrylic urethane resin layer and the urethane resin layer was carried out.

[Claim 3] The marking film according to claim 2 characterized by for the front-face side (non-binder layer side) of a bilayer configuration and the base material layer currently made being a coloring clear layer, and a binder layer side being a white opaque zone.

[Claim 4] The marking film according to claim 2 or 3 characterized by for the thickness of each class of a bilayer configuration and the base material layer currently made being 10-80 micrometers, and total thickness being 20-160 micrometers.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a marking film suitable as the stickers for an advertisement, the stickers for an ornament, and stickers for a display.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally a marking film uses a vinyl chloride system resin film as a base material layer. It responds to an application or the purpose to this base material layer. Scour a pigment, and color or After performing printing and paint, according to an application or the purpose, carry out coating of a suitable pressure sensitive adhesive (binder) or the sensible-heat adhesives to one side of a base material layer, and an adhesive layer is formed. The laminating of the release agent layers, such as a release paper, is carried out in order to protect an adhesive layer if needed furthermore, and it is constituted, and is used by the approach of exfoliating and sticking this release agent layer on a predetermined part, at the time of use.

[0003] the object for an advertisement which this marking film is used outdoors in many cases, for example, is used for a signboard, an ad pillar, a shutter, a shop window, etc. — the object for an ornament used for vessels, such as cars, such as a sticker; automobile and a two-wheel barrow, and a motorboat, — it is widely used for outdoor-type ways, such as stickers for a display used for a stripe sticker; traffic sign, a road sign, a guide plate, etc. For this reason, for a marking film, having the moderate flexibility and configuration flattery nature for having the outstanding weatherability and sticking on the Miyoshi curved surface is [0004] demanded. On the other hand, since hydrogen chloride gas and dioxin occur in case incineration processing is carried out and it discards, by easy incineration facility, it cannot process on the conventional marking film which uses a vinyl chloride system resin film as a base material layer, but there is a trouble of reducing the endurance of an incineration facility further in it. Therefore, recently, requests on the marking film of the low environmental load mold which can be processed with an easy incineration facility are mounting, and various attempts are made.

[0005] For example, in JP, 9-254327, A, the marking film with the easy abandonment by incineration processing with which abandonment by incineration processing uses an easy polyolefine system resin film as a base material layer is indicated.

[0006] However, since the ethylene- $\alpha$  olefin copolymer which carried out the polymerization with the metallocene catalyst is being used for the marking film in the above-mentioned indication as a base material layer, its flexibility is too high and it has the trouble that the suitable film reinforcement (waist of a film) required of a marking film cannot be obtained. Moreover, even if the above-mentioned marking film prepares the printing layer by printing processing while the physical properties of the whole film may be changing since printing processing is performed to the field where the binder layer of a base material layer is opposite to the field by which the laminating is carried out, it has the trouble that a high saturation color cannot necessarily be colored.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is rich in the color enhancement and weatherability of a high saturation color, and is for after use to offer the

marking film of the low environmental load mold which can perform abandonment by incineration processing easily while it has moderate film reinforcement and flexibility, and configuration flattery nature and is excellent in the cutting nature and workability at the time of use in view of the above-mentioned trouble.

[0008]

[Means for Solving the Problem] the base material layer, binder layer, and release agent layer which consist of thermoplastics which does not contain a halogen substantially and it comes to color carry out the laminating of the marking film by invention (it is hereafter described as "this invention 1") according to claim 1 to this order — having — becoming — and JIS of the above-mentioned base material layer B of K-7128 — it is characterized by the tearing strength measured based on law (Elmendorf-type method) being 0.8–3N.

[0009] The marking film by invention (it is hereafter described as "this invention 2") according to claim 2 is characterized by making the base material layer with the bilayer configuration to which the laminating of an acrylic urethane resin layer and the urethane resin layer was carried out in the marking film by above-mentioned this invention 1.

[0010] Moreover, in the marking film by above-mentioned this invention 2, the front-face side (non-binder layer side) of a bilayer configuration and the base material layer currently made is a coloring clear layer, and the marking film by invention (it is hereafter described as "this invention 3") according to claim 3 is characterized by a binder layer side being a white opaque zone.

[0011] Furthermore, the marking film by invention (it is hereafter described as "this invention 4") according to claim 4 is characterized by for the thickness of each class of a bilayer configuration and the base material layer currently made being 10–80 micrometers, and total thickness being 20–160 micrometers in the marking film by above-mentioned this invention 2 or this invention 3.

[0012] It comes to carry out the laminating of the base material layer, binder layer, and release agent layer which the marking film of this invention 1 consists of thermoplastics which does not contain a halogen substantially, and it comes to color to this order.

[0013] Although you may be what kind of thermoplastics, for example, urethane resin, acrylic urethane resin, acrylic resin, polyester resin, polyacetal resin, polyamide resin, polyolefin resin, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-vinylalcohol copolymer, etc. will be mentioned if it is not the resin that contains a halogen like vinyl chloride resin, for example but resin which does not contain a halogen substantially as thermoplastics used as the above-mentioned object for a base material layer, urethane resin and acrylic urethane resin are used suitably especially. These thermoplastics that does not contain a halogen substantially may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0014] The base material layer used by this invention 1 is colored. The method of especially the coloring approach of a base material layer not being limited, and performing printing processing and paint processing in the approach of producing a base material layer, the printing ink which does not have a bad influence on the physical properties of a base material layer at least at one side of a base material layer produced beforehand, or coatings, after adding an inorganic pigment, an organic pigment, etc. which coloring of the color tone of a request in the above-mentioned thermoplastics is possible for, for example, is excellent in weatherability etc. is mentioned.

[0015] Moreover, in the above-mentioned base material layer, one sort of various stabilizers, such as light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, HALS, an antioxidant (antioxidant), and a thermostabilizer, or two sorts or more may be added if needed in the range which does not check technical-problem achievement of this invention.

[0016] The base material layer used by this invention 1 is JIS. It is required for the tearing strength measured based on B law (Elmendorf-type method) of K-7128 "the tear test approach of plastic film and a sheet" to be 0.8–3N.

[0017] The above-mentioned tearing strength of a base material layer becomes inadequate [ the film reinforcement of the marking film obtained as it is less than 0.8Ns ], at the time of use, it becomes easy to carry out \*\*\*\*\* generating, and workability falls. Conversely, if the above-mentioned tearing strength of a base material layer exceeds 3 Ns, the film reinforcement of the marking film obtained becomes high too much, cutting nature with a cutting machine will fall, or flexibility and configuration flattery nature will become scarce.

[0018] Moreover, although especially the thickness of the above-mentioned base material layer is not limited, it is desirable that it is 20–160 micrometers. By the way of the marking film which will be obtained if the thickness of a base material layer is less than 20 micrometers being insufficient, workability may fall, or if film reinforcement becomes inadequate, it becomes easy to carry out \*\*\*\*\* generating at the time of use and the thickness of a base material layer exceeds 160 micrometers conversely, the film reinforcement of the marking film obtained may become high too much, cutting nature with a cutting machine may fall, or flexibility and configuration flattery nature may become scarce.

[0019] As a binder used for the binder layers which constitute the marking film of this invention 1, although an acrylic resin system binder, a rubber system binder, a polyvinyl ether resin system binder, a silicone resin system binder, etc. are mentioned, the acrylic resin system binder which is excellent in weatherability or transparency especially is used suitably, for example.

[0020] The carbon number of an alkyl group uses the acrylic-acid (meta) alkyl ester monomer of 4–12 as a principal component, and the above-mentioned acrylic resin system binder is homopolymerized or copolymerized, and can obtain these. In addition, the acrylic acid said here (meta) means an acrylic acid or a methacrylic acid.

[0021] The carbon number of an alkyl group is mentioned for acrylic-acid (meta) n-butyl ester, 2-ethylhexyl acrylate (meta) ester, acrylic-acid (meta) iso octyl ester, acrylic-acid (meta) n-octyl ester, acrylic-acid (meta) iso nonyl ester, acrylic-acid (meta) lauryl ester, etc. as an acrylic-acid (meta) alkyl ester monomer of 4–12, for example. As for the acrylic-acid (meta) alkyl ester monomer of 4–12, the carbon number of these alkyl groups may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0022] In order that the acrylic-acid (meta) alkyl ester monomer of 4–12 may make the adhesiveness (tuck), adhesion, and cohesive force of a binder from which the carbon number of the above-mentioned alkyl group is obtained balance, copolymerization of the carbon number of an alkyl group may be carried out to the acrylic-acid (meta) alkyl ester monomer of 1–3, or other copolymeric monomers.

[0023] The carbon number of an alkyl group is mentioned for acrylic-acid (meta) methyl ester, ethyl-acrylate (meta) ester, etc. as an acrylic-acid (meta) alkyl ester monomer of 1–3, for example. As for the acrylic-acid (meta) alkyl ester monomer of 1–3, the carbon number of these alkyl groups may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0024] Moreover, as other copolymeric monomers, hydroxyl-group content monomers, such as carboxyl group content monomers, such as an acrylic acid (meta), a maleic acid, a fumaric acid, and an itaconic acid, or an anhydride of those, and 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 4-hydronalium oxy-butyl acrylate, polyoxyethylene (meta) acrylate, polyoxypropylene (meta) acrylate, caprolactone denaturation (meta) acrylate, etc. are mentioned, for example. The monomer of these others may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0025] Also in the combination of each above-mentioned monomer, the carbon number of the alkyl group used as a principal component chooses the monomer from which the glass transition temperature ( $T_g$ ) of a homopolymer becomes  $-50$  degrees C or less as an acrylic-acid (meta) alkyl ester monomer of 4–12. When the carbon number of this and an alkyl group copolymerizes the acrylic-acid (meta) alkyl ester monomer of 1–3, and other copolymeric monomers, the binder which is excellent in the balance of adhesiveness (tuck), adhesion, and cohesive force can be obtained.

[0026] Especially the gestalt of the binder used by this invention 1 may not be limited, and may be which gestalten, such as a solvent mold binder, an emulsion mold binder, a hot melt mold binder, and a monomer mold binder that can be photopolymerized.

[0027] Moreover, in the above-mentioned binder, one sort of various additives, such as a tackifier, a coupling agent, a bulking agent, a softener, a plasticizer, a surfactant, an antioxidant (antioxidant), a thermostabilizer, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, a coloring agent, a defoaming agent, a flame retarder, and an antistatic agent, or two sorts or more may be added if needed in the range which does not check technical-problem achievement of this invention.

[0028] Although especially the thickness after desiccation of the binder layer in the marking film

of this invention 1 is not limited, it is desirable that it is 20–50 micrometers. When sufficient adhesiveness (tuck) or adhesion cannot be acquired if the thickness after desiccation of a binder layer is less than 20 micrometers, the thickness after desiccation of a binder layer exceeds 50 micrometers conversely, a paste becomes easy to ooze out from a film edge, dust adheres to this or a marking film is exfoliated, a binder layer may cause cohesive failure and may produce the paste remainder.

[0029] As a release agent used as an object for release agent layers which constitutes the marking film of this invention 1, a release paper, a mold releasing film, etc. which are obtained by performing mold release processing to at least one side, such as paper and plastic film, by the silicone resin system release agent, a long-chain alkyl group pendant mold graft-polymer system release agent, etc. are mentioned, for example.

[0030] After the manufacture approach of the marking film of this invention 1 carries out coating of said binder to the mold release processing side of for example, the above-mentioned release agent so that it may become predetermined coating thickness by for example, the reverse coat method, the hot melt coat method, etc., and it passes through processes, such as desiccation and cooling, if needed, it can obtain a desired marking film by carrying out a laminating to said base material layer, and imprinting a binder layer to a base material layer side. In addition, when the coat is formed in the base material layer, as for the imprint of the above-mentioned binder layer, it is desirable to carry [ side / in which the coat of a base material layer is not formed / ] out.

[0031] Next, the marking film of this invention 2 needs to make the base material layer with the bilayer configuration to which the laminating of an acrylic urethane resin layer and the urethane resin layer was carried out in the marking film of this invention 1 mentioned above.

[0032] The acrylic urethane resin which forms the above-mentioned acrylic urethane resin layer means the resin which the acrylic polyol and the poly isocyanate compound which are made to carry out copolymerization of an acrylic monomer and the hydroxyl-group content acrylic monomer, and are obtained are made to react, and is obtained.

[0033] As the above-mentioned acrylic monomer, the various (meta) acrylic-acid alkyl ester monomers same with it being used for production of said acrylic resin system binder are mentioned, for example. These (meta) acrylic-acid alkyl ester monomers may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0034] As a hydroxyl-group content acrylic monomer, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 4-hydronalium oxy-butyl acrylate, polyoxyethylene (meta) acrylate, polyoxypropylene (meta) acrylate, caprolactone conversion (meta) acrylate, etc. are mentioned, for example. These hydroxyl-group content acrylic monomers may be used independently, and two or more kinds may be used together.

[0035] Although especially the acrylic polyol that is made to carry out the copolymer of an acrylic monomer and the hydroxyl-group content acrylic monomer, and is obtained is not limited, it is desirable that the weight average molecular weight is 1000–200000, and it is desirable that the glass transition temperature (Tg) is 0–100 degrees C.

[0036] When the film of the reinforcement which should be satisfied if the weight average molecular weight of acrylic polyol is less than 1000 may not be obtained and Tg is less than 0 degree C, the film obtained may be hard coming to use it adhesiveness, wearing. Conversely, if viscosity may become high, handling may become difficult, when the weight average molecular weight of acrylic polyol exceeds 200000, and Tg exceeds 100 degrees C, the base material layer obtained becomes hard too much, and desired flexibility may not be acquired.

[0037] Although the various poly isocyanate compounds generally used to composition of urethane system resin, for example are mentioned as a poly isocyanate compound for making it react with acrylic polyol, if the weatherability of the acrylic urethane resin obtained is taken into consideration, an aliphatic series diisocyanate compound like hexamethylene di-isocyanate, the trimethylol propane addition product of an aliphatic series diisocyanate compound, a biuret object, isocyanurate objects, those mixture, condensates, etc. will be used suitably especially. These poly isocyanate compounds may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0038] Moreover, it is more desirable to use the poly isocyanate compound with which the distance between the points constructing a bridge (isocyanate in the molecular weight / poly isocyanate compound of the poly isocyanate compound base) contains the poly isocyanate compound of 200-400 30 to 100% of the weight.

[0039] The urethane resin which forms said urethane resin layer means the resin which polyol and the poly isocyanate compounds, such as for example, polyester polyol, polyether polyol, and polycarbonate polyol, are made to react, and is obtained.

[0040] As polyester polyol, for example A terephthalic acid, isophthalic acid, Dicarboxylic acid, such as 1, 5-naphthalic acid, 2, 6-naphthalic acid, succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, deca methylene dicarboxylic acid, and dodeca methylene dicarboxylic acid, Ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, The polyester polyol obtained by the reaction with polyols, such as 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, and cyclohexane diol, the Polly epsilon-caprolactone polyol obtained by carrying out ring opening polymerization of the epsilon caprolactam are mentioned. Such polyester polyols may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0041] As polyether polyol, a copolymer with a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, etc. a polytetramethylene glycol, ethyleneoxide and a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, etc. is mentioned, for example. Such polyether polyols may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0042] As polycarbonate polyol, polyhexamethylene carbonate polyol, polycyclohexane dimethylene carbonate polyol, etc. are mentioned, for example. Such polycarbonate polyols may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0043] Although especially such polyols are not limited, it is desirable that the weight average molecular weight is 1000-200000, and it is desirable that the Tg is 0-100 degrees C. The trouble in case the weight average molecular weight and Tg of such polyols separate from the above-mentioned range is the same as the case of said acrylic polyol.

[0044] As a poly isocyanate compound for making it react with polyol, the various poly isocyanate compounds same with it being used for a reaction with said acrylic polyol are mentioned, for example. These poly isocyanate compounds may be used independently and two or more kinds may be used together.

[0045] Moreover, in this invention 2, the urethane resin system 1 liquid type lacquer which uses as a principal component the urethane resin whose weight average molecular weight is 10000 to about 800000 as urethane resin which forms a urethane resin layer may be used.

[0046] In said acrylic urethane resin layer and the above-mentioned urethane resin layer, one sort of various stabilizers, such as light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, HALS, an antioxidant (antioxidant), and a thermostabilizer, or two sorts or more may be added if needed in the range which does not check technical-problem achievement of this invention.

[0047] The order of a laminating of an acrylic urethane resin layer and a urethane resin layer which constitutes a base material layer Not the thing limited especially but an acrylic urethane resin layer may be the front-face side (non-binder layer side) of a base material layer, and a urethane resin layer may be the binder layer side of a base material layer, and Although a urethane resin layer may be the front-face side (non-binder layer side) of a base material layer and an acrylic urethane resin layer may be the binder layer side of a base material layer, it is desirable to make into the front-face side (non-binder layer side) of a base material layer the acrylic urethane resin layer which is excellent with weatherability and transparency.

[0048] The laminating approach of an acrylic urethane resin layer and a urethane resin layer For example, not the thing limited especially but a gravure coating machine, a comma coating machine, Coaters, such as a reverse coating machine, a knife coating machine, a spray gun, and a screen printer, are used. After producing the layer which is one side first, may take the approach of producing the layer of another side by the approach that it is the same on it, and After fabricating one layer by an extrusion method etc., the approach of making paste up both the layers that could take the approach of producing the layer of another side by the describing [ above ] coating method on it, and were beforehand fabricated according to the individual, and

carrying out a laminating, the approach of really fabricating both layers with a coextrusion process, etc. may be taken.

[0049] If an acrylic urethane resin layer is used as a base material layer by the monolayer, said tearing strength will be less than 0.8 Ns, the marking film obtained will become easy to split at the time of use, and workability will fall. Moreover, if a urethane resin layer is used as a base material layer by the monolayer, said tearing strength will exceed 3 Ns, cutting nature with the cutting machine of the marking film obtained will fall remarkably, and practicality will become scarce.

[0050] However, since the base material layer in this invention 2 is made with the bilayer configuration to which the laminating of an acrylic urethane resin layer and the urethane resin layer was carried out, said tearing strength serves as proper range which is 0.8–3N, and the marking film obtained excels [ nature / cutting ] in good workability, without splitting at the time of use, while having moderate film reinforcement and flexibility, and configuration flattery nature.

[0051] Drawing 1 is the sectional view showing an example of the marking film by this invention 2. As shown in drawing 1, the laminating of the binder layer is carried out to the binder layer side of the base material layer which makes an acrylic urethane resin layer a front-face side (non-binder layer side), and makes a urethane resin layer a binder layer side, and the desirable example of the marking film of this invention 2 has the configuration the laminating of the release agent layer was carried out [ configuration ] to the non-base material layer side of this binder layer.

[0052] Next, in the marking film of this invention 2 mentioned above, the front-face side (non-binder layer side) of a bilayer configuration and the base material layer currently made is a coloring clear layer, and the marking film of this invention 3 requires that a binder layer side should be a white opaque zone.

[0053] As an approach of making the front-face side (non-binder layer side) of a base material layer a coloring clear layer for example, add cyanine system organic pigments, such as cyanine blue and cyanine Green, in said acrylic urethane resin layer which becomes the front-face side (non-binder layer side) of a base material layer, or a urethane resin layer, or By performing printing and paint to the resin layer which becomes the front-face side (non-binder layer side) of a base material layer in the printing ink colored by these organic pigments, or coatings, the base material layer which is colored a desired color and has a transparent front-face side (non-binder layer side) can be obtained.

[0054] moreover, as an approach of making the binder layer side of a base material layer a white opaque zone for example, add the strong white inorganic pigment of obliterating power like titanium oxide in said urethane resin layer which becomes the binder layer side of a base material layer, or an acrylic urethane resin layer, or By performing printing and paint to the resin layer which becomes the binder layer side of a base material layer in the printing ink colored by these white inorganic pigments, or coatings, the base material layer which is colored white and has an opaque binder layer side can be obtained.

[0055] It is desirable that excel in weatherability and obliterating power also uses a strong rutile type titanium dioxide especially as the above-mentioned titanium oxide, for example although a rutile type titanium dioxide, anatase mold titanium oxide, etc. are mentioned.

[0056] By making into a coloring clear layer the front-face side (non-binder layer side) of a bilayer configuration and the base material layer currently made, and making the binder layer side of a base material layer into a white opaque zone, it has the color enhancement of a high saturation color, and the marking film which is excellent also in weatherability can be obtained.

[0057] Next, the marking film of this invention 4 requires that the thickness of each class of a bilayer configuration and the base material layer currently made should be 10–80 micrometers, and total thickness should be 20–160 micrometers in the marking film of said this invention 2 or above-mentioned this invention 3.

[0058] The waist of the marking film obtained as the thickness of each class of a base material layer is less than 10 micrometers or the total thickness of a base material layer is less than 20 micrometers becomes weak, workability falls, and if the thickness of each class of a base material layer exceeds 80 micrometers conversely or the total thickness of a base material layer



exceeds 160 micrometers, the flexibility and configuration flattery nature of a marking film which are obtained will become inadequate.

[0059]

[Embodiment of the Invention] Although an example is given to below in order to explain this invention in more detail, this invention is not limited only to these examples. In addition, the "section" in an example means the "weight section."

[0060] (Example 1)

[0061] (1) the production acrylic urethane resin system coating (a trade name "PURANITTO U#700" —) of a base material layer The pitch 100 section of cyanine blue organic pigment 5 section addition is received to the Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make and the pitch 100 section. The hindered amine light stabiliser (trade name "tinuvin 622", Ciba Specialty Chemicals make) 0.2 section, the ultraviolet ray absorbent (trade name "tinuvin 327", Ciba Specialty Chemicals make) 0.2 section and the poly isocyanate compound (a trade name "Coronate HL" —) The acrylic urethane resin system constituent which added the 6.5 by the Japanese polyurethane industrial company section Using the reverse coating machine, coating was carried out and it dried so that the coating thickness after drying on a polyethylene terephthalate (PET) film might be set to 40 micrometers, and the transparent acrylic urethane resin layer colored blue with a thickness of 40 micrometers was produced.

[0062] subsequently, a urethane resin system coating (a trade name "PURANITTO U#500" and the Dai Nippon Toryo Co., Ltd. make —) The pitch 100 section of rutile type titanium dioxide inorganic pigment 30 section addition is received to the pitch 100 section. The urethane resin system constituent which added the hindered amine light stabiliser "tinuvin 622" 0.2 section, the ultraviolet ray absorbent "tinuvin 327" 0.2 section, and the poly isocyanate compound "coronate HL" 6.5 section Carry out coating and it dries so that the coating thickness after drying on the acrylic urethane resin layer obtained above using a reverse coating machine may be set to 40 micrometers. The opaque urethane resin layer colored white with a thickness of 40 micrometers on the transparent acrylic urethane resin layer colored blue with a thickness of 40 micrometers produced the base material layer of the bilayer configuration with a total thickness of 80 micrometers which comes to carry out a laminating.

[0063] (2) Using the production comma coating machine of a marking film, coating was carried out and it dried so that the coating thickness after drying the solvent mold acrylic resin system binder of 2 liquid bridge formation mold to the mold release processing side of the release paper with which mold release processing was performed by the silicone resin system release agent might be set to 40 micrometers, and the layered product which consists of a binder layer with a thickness of 40 micrometers and a release paper was produced. Subsequently, the laminating of the binder layer side of this layered product was laminated and carried out to the urethane resin layer side of the base material layer obtained by (1), and the marking film was produced.

[0064] (3) The following approaches estimated the engine performance (\*\* tearing strength, \*\* saturation, \*\* cutting nature, \*\* workability, \*\* weatherability) of the base material layer obtained by the evaluation above, and a marking film. The result was shown in Table 1.

[0065] \*\* Tearing strength : JIS The tearing strength of a base material layer was measured based on B law (Elmendorf-type method) of K-7128.

[0066] \*\* saturation: — a spectrum — the saturation (C value of the Munsell value) of a marking film was measured using the colorimeter (a trade name "CM-3700d", Minolta Co., Ltd. make). With [ the above-mentioned C value ] ten [ or more ], it can be said to be high saturation.

[0067] \*\* Cutting nature : using the cutting machine (a trade name "CG45", product made from MIMAKI), the marking film was cut and the criterion of law estimated three following cut nature.

[Criterion]

Three points .... Two points cut satisfactory .. One point which \*\*\*\* depended badly [ the cut of a film ] in the acute-angle section generated partially .. [0068] which \*\*\*\* depended badly [ the cut of a film ] in the acute-angle section generated notably \*\* Workability : drawing 2 is the sectional view showing the corrugated plate used for evaluation of workability. After having made Yamabe of a corrugated plate who has the Miyoshi curved surface which exfoliates and shows the release paper of a marking film to drawing 2 paste up the binder layer side of a marking film,

making the trough of a corrugated plate push in and paste using the construction tool of dedication subsequently and leaving it for three days under a 23-degree C ambient atmosphere, the condition of the float of a marking film was observed visually and the criterion of law estimated five following workability.

[Criterion]

five points .... four points which a float did not generate at all in a trough .. the time of pushing into a trough — \*\*\*\*\* of a marking film — three points generated partially .. two points which some float generated in the trough .. the time of pushing into a trough — \*\*\*\*\* of a marking film — one point generated notably .. [0069] which the remarkable float generated in the trough \*\* weatherproof : — the spectrum after carrying out promotion exposure of the marking film with a carbon arc sunshine mold Weather-O-meter for 2000 hours — the color difference before and behind promotion exposure was measured using the colorimeter "CM-3700d." The above-mentioned color difference is [ six or less / fitness and less than / 6 \*\* -8 ] improper for the decision criterion of a weatherproof quality at good and 8 or more.

[0070] In production of a base material layer (Example 2) As an acrylic urethane resin layer an acrylic urethane resin system coating (a trade name "Q-193" and the Mitsui Chemicals, Inc. make —) The pitch 100 section of cyanine Green organic pigment 4 section addition is received to the pitch 100 section. The marking film was produced like the case of an example 1 except having added the poly isocyanate compound (trade name "duranate E-405-80T", Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make) 23.1 section.

[0071] It changes into the urethane resin system coating and the poly isocyanate compound of an example 1 in production of a base material layer. (Example 3) a polyester polyurethane resin system coating (the product made from trade name "R-263" Japan BIKEMIKARU —) The marking film was produced like the case of an example 1 except having added the poly isocyanate compound "duranate E-405-80T" 23.1 section to the pitch 100 section of rutile type titanium dioxide inorganic pigment 30 section addition to the pitch 100 section.

[0072] (Example 4) In production of a base material layer, the marking film was produced like the case of an example 1 except having set thickness of an acrylic urethane resin layer to 20 micrometers, and having set thickness of a urethane resin layer to 50 micrometers.

[0073] In production of a base material layer, the pitch 100 section of an acrylic urethane resin system coating "PURANITTO U#700" is received. (Example 5) Instead of the cyanine blue organic pigment 5 section, the rutile type titanium dioxide inorganic pigment 30 section is added. As opposed to the pitch 100 section of a urethane resin system coating "PURANITTO U#500" Instead of the rutile type titanium dioxide inorganic pigment 30 section, the cyanine blue organic pigment 5 section was added, and the marking film was produced like the case of an example 1 except having made reverse further built-up sequence of an acrylic urethane resin layer and a urethane resin layer.

[0074] (Example 1 of a comparison) The marking film was produced like the case of an example 1 except having used the base material layer as the monolayer of an acrylic urethane resin layer with a thickness of 50 micrometers.

[0075] (Example 2 of a comparison) The marking film was produced like the case of an example 1 except having used the base material layer as the monolayer of a urethane resin layer with a thickness of 50 micrometers.

[0076] (Example 3 of a comparison) In production of a base material layer, the marking film was produced like the case of an example 1 except having set thickness of an acrylic urethane resin layer to 5 micrometers.

[0077] (Example 4 of a comparison) In production of a base material layer, the marking film was produced like the case of an example 1 except having set thickness of a urethane resin layer to 5 micrometers.

[0078] The engine performance of the base material layer obtained in examples 2-5 and the examples 1-4 of a comparison and a marking film was evaluated like the case of an example 1. The result was shown in Table 1.

[0079]

[Table 1]

		実 施 例					比 較 例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
評 価 結 果	引裂強度 (N)	2.058	1.764	1.568	2.450	2.058	0.588	4.410	3.430	0.686
	彩度 (マンセル値のC値)	11.8	12.5	11.6	12.1	11.8	7.5	7.2	11.6	11.2
	カッティング性 (点)	3	3	3	3	3	3	1	1	3
	施工性 (点)	5	5	5	5	5	2	3	3	2
	耐候性 (色差)	4.2	5.1	4.6	5.5	4.4	5.5	5.5	15.2	8.5

[0080]

[Effect of the Invention] As stated above, since it does not contain substantially the halogen which is rich in the color enhancement and the weatherability of a high saturation color, and generates harmful gas at the time of incineration while it is excellent in the cutting nature and the workability at the time of use, since the marking film of this invention has moderate film reinforcement and flexibility, and configuration flattery nature, after use is the marking film of the low environmental load mold which can perform abandonment by incineration processing easily.

[0081]

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing an example of the marking film by this invention 2.

[Drawing 2] It is the sectional view showing the corrugated plate used for evaluation of workability.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

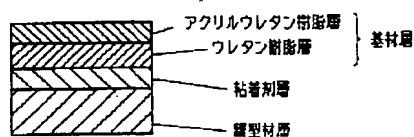
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

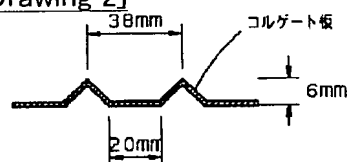
DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-253033

(P2001-253033A)

(43) 公開日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 3 2 B 27/40		B 3 2 B 27/40	4 F 1 0 0
	7/06		4 J 0 0 4
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z
G 0 9 F 3/02		G 0 9 F 3/02	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-65227(P2000-65227)

(22) 出願日 平成12年3月9日 (2000.3.9)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 三宅 敏之

兵庫県尼崎市潮江5-8-6 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マーキングフィルム

(57) 【要約】

【課題】 適度なフィルム強度と柔軟性や形状追従性を有し、使用時のカッティング性や施工性に優れると共に、高彩度色の発色性や耐候性に富み、且つ、使用後は焼却処理による廃棄が容易にできる低環境負荷型のマーキングフィルムを提供する。

【解決手段】 実質的にハロゲンを含有しない熱可塑性樹脂からなり着色されてなる基材層、粘着剤層及び離型材層がこの順に積層されてなり、且つ、上記基材層の J I S K-7128 の B 法 (エルメンドルフ引裂法) に準拠して測定された引裂強度が 0.8~3 N であることを特徴とするマーキングフィルム、及び、基材層がアクリルウレタン樹脂層とウレタン樹脂層とが積層された二層構成となされている上記マーキングフィルム、並びに、二層構成となされている基材層の表面側 (非粘着剤層側) が着色透明層であり、粘着剤層側が白色不透明層である上記マーキングフィルム及び二層構成となされている基材層の各層の厚みが 10~80  $\mu$ m であり、全厚みが 20~160  $\mu$ m である上記マーキングフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にハロゲン含有しない熱可塑性樹脂からなり着色されてなる基材層、粘着剤層及び離型材層がこの順に積層されてなり、且つ、上記基材層のJIS K-7128のB法（エルメンドルフ引裂法）に準拠して測定された引裂強度が0.8～3Nであることを特徴とするマーキングフィルム。

【請求項2】 基材層がアクリルウレタン樹脂層とウレタン樹脂層とが積層された二層構成となされていることを特徴とする請求項1に記載のマーキングフィルム。

【請求項3】 二層構成となされている基材層の表面側（非粘着剤層側）が着色透明層であり、粘着剤層側が白色不透明層であることを特徴とする請求項2に記載のマーキングフィルム。

【請求項4】 二層構成となされている基材層の各層の厚みが10～80μmであり、全厚みが20～160μmであることを特徴とする請求項2または請求項3に記載のマーキングフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、広告用ステッカー類、装飾用ステッカー類、表示用ステッカー類等として好適なマーキングフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】マーキングフィルムは、一般に塩化ビニル系樹脂フィルムを基材層とし、この基材層に対し、用途や目的に応じて顔料を練り込んで着色したり、印刷や塗装を施した後、基材層の片面に用途や目的に応じて適当な感圧接着剤（粘着剤）や感熱接着剤を塗工して粘接着剤層を形成し、さらに必要に応じて粘接着剤層を保護する目的で離型紙等の離型材層を積層して構成されており、使用時には、この離型材層を剥離して所定の箇所に貼り付ける方法で用いられる。

【0003】このマーキングフィルムは、屋外で使用されることが多く、例えば、看板、広告塔、シャッター、ショーウィンドウ等に用いられる広告用ステッカー類；自動車、二輪車等の車両やモーターボート等の船舶に用いられる装飾用ストライプステッカー類；交通標識、道路標識、案内板等に用いられる表示用ステッカー類等の屋外用途に広く使用されている。このため、マーキングフィルムは優れた耐候性を有し、且つ、三次曲面に貼り付けるための適度な柔軟性や形状追従性を有することが要求される。

【0004】一方、塩化ビニル系樹脂フィルムを基材層とする従来のマーキングフィルムには、焼却処理して廃棄する際に塩化水素ガスやダイオキシンが発生するため、簡単な焼却設備では処理できず、さらには焼却設備の耐久性を低下させるという問題点がある。そのため最近では、簡単な焼却設備で処理できる低環境負荷型のマーキングフィルムへの要望が高まってきており、種々の

試みがなされている。

【0005】例えば、特開平9-254327号公報では、焼却処理による廃棄が容易なポリオレフィン系樹脂フィルムを基材層とする、焼却処理による廃棄が容易なマーキングフィルムが開示されている。

【0006】しかし、上記開示にあるマーキングフィルムは、メタロセン触媒で重合したエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を基材層として使用しているため、柔軟性が高すぎ、マーキングフィルムに要求される適当なフィルム強度（フィルムの腰）を得られないという問題点がある。また、上記マーキングフィルムは、基材層の粘着剤層が積層されている面と反対の面に印刷処理が施されているため、フィルム全体の物性が変化している可能性があると共に、印刷処理による印刷層を設けたとしても、必ずしも高彩度色の発色を行う事はできないという問題点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点に鑑み、適度なフィルム強度と柔軟性や形状追従性を有し、使用時のカッティング性や施工性に優れると共に、高彩度色の発色性や耐候性に富み、且つ、使用後は焼却処理による廃棄が容易にできる低環境負荷型のマーキングフィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明（以下、「本発明1」と記す）によるマーキングフィルムは、実質的にハロゲン含有しない熱可塑性樹脂からなり着色されてなる基材層、粘着剤層及び離型材層がこの順に積層されてなり、且つ、上記基材層のJIS K-7128のB法（エルメンドルフ引裂法）に準拠して測定された引裂強度が0.8～3Nであることを特徴とする。

【0009】請求項2に記載の発明（以下、「本発明2」と記す）によるマーキングフィルムは、上記本発明1によるマーキングフィルムにおいて、基材層がアクリルウレタン樹脂層とウレタン樹脂層とが積層された二層構成となされていることを特徴とする。

【0010】また、請求項3に記載の発明（以下、「本発明3」と記す）によるマーキングフィルムは、上記本発明2によるマーキングフィルムにおいて、二層構成となされている基材層の表面側（非粘着剤層側）が着色透明層であり、粘着剤層側が白色不透明層であることを特徴とする。

【0011】さらに、請求項4に記載の発明（以下、「本発明4」と記す）によるマーキングフィルムは、上記本発明2または本発明3によるマーキングフィルムにおいて、二層構成となされている基材層の各層の厚みが10～80μmであり、全厚みが20～160μmであることを特徴とする。

【0012】本発明1のマーキングフィルムは、実質的

にハロゲン含有しない熱可塑性樹脂からなり着色されてなる基材層、粘着剤層及び離型材層がこの順に積層されてなる。

【0013】上記基材層用として用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば塩化ビニル樹脂のようなハロゲン含有する樹脂ではなく、実質的にハロゲン含有しない樹脂であれば如何なる熱可塑性樹脂であっても良く、例えば、ウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられるが、なかでもウレタン樹脂やアクリルウレタン樹脂が好適に用いられる。これらの実質的にハロゲン含有しない熱可塑性樹脂は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0014】本発明1で用いられる基材層は着色されている。基材層の着色方法は、特に限定されるものではなく、例えば、上記熱可塑性樹脂中に所望の色調の発色が可能であって、耐候性に優れた無機顔料や有機顔料等を添加した後、基材層を作製する方法や、予め作製された基材層の少なくとも片面に、基材層の物性に悪影響を及ぼすことのない印刷インクや塗料で印刷処理や塗装処理を施す方法等が挙げられる。

【0015】また、上記基材層中には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、光安定剤、紫外線吸収剤、HALS、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤等の各種安定剤の1種もしくは2種以上が添加されていても良い。

【0016】本発明1で用いられる基材層は、JIS K-7128「プラスチックフィルム及びシートの引裂試験方法」のB法（エルメンドルフ引裂法）に準拠して測定された引裂強度が0.8～3Nであることが必要である。

【0017】基材層の上記引裂強度が0.8N未満であると、得られるマーキングフィルムのフィルム強度が不十分となって、使用時に裂けが発生しやすくなり、施工性が低下する。逆に基材層の上記引裂強度が3Nを超えると、得られるマーキングフィルムのフィルム強度が高くなりすぎて、カッティングマシンによるカッティング性が低下したり、柔軟性や形状追従性が乏しくなる。

【0018】また、上記基材層の厚みは、特に限定されるものではないが、20～160 $\mu$ mであることが好ましい。基材層の厚みが20 $\mu$ m未満であると、得られるマーキングフィルムの腰が不足して作業性が低下したり、フィルム強度が不十分となって使用時に裂けが発生しやすくなることがあり、逆に基材層の厚みが160 $\mu$ mを超えると、得られるマーキングフィルムのフィルム強度が高くなりすぎて、カッティングマシンによるカッティング性が低下したり、柔軟性や形状追従性が乏しくなることがある。

【0019】本発明1のマーキングフィルムを構成する粘着剤層用に用いられる粘着剤としては、例えば、アクリル樹脂系粘着剤、ゴム系粘着剤、ポリビニルエーテル樹脂系粘着剤、シリコン樹脂系粘着剤等が挙げられるが、なかでも耐候性や透明性に優れたアクリル樹脂系粘着剤が好適に用いられる。

【0020】上記アクリル樹脂系粘着剤は、アルキル基の炭素数が4～12の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーを主成分とし、これらを単独重合もしくは共重合して得られる。尚、ここで言う（メタ）アクリル酸とはアクリル酸もしくはメタクリル酸を意味する。

【0021】アルキル基の炭素数が4～12の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸n-ブチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、（メタ）アクリル酸イソオクチルエステル、（メタ）アクリル酸n-オクチルエステル、（メタ）アクリル酸イソノニルエステル、（メタ）アクリル酸ラウリルエステル等が挙げられる。これらのアルキル基の炭素数が4～12の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0022】上記アルキル基の炭素数が4～12の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーは、得られる粘着剤の粘着性（タック）や粘着力と凝集力とをバランスさせるために、アルキル基の炭素数が1～3の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーやその他の共重合性モノマーと共重合されていても良い。

【0023】アルキル基の炭素数が1～3の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル等が挙げられる。これらのアルキル基の炭素数が1～3の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0024】また、その他の共重合性モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有モノマーもしくはその無水物や、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性（メタ）アクリレート等の水酸基含有モノマー等が挙げられる。これらのその他のモノマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0025】上記各モノマーの組み合わせのなかでも、主成分として用いるアルキル基の炭素数が4～12の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーとしてホモポリマーのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が-50℃以下となるモノマーを選択し、これとアルキル基の炭素数が1～3の（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーや



その他の共重合性モノマーを共重合することにより、粘着性（タック）や粘着力と凝集力とのバランスに優れた粘着剤を得ることができる。

【0026】本発明1で用いられる粘着剤の形態は、特に限定されるものではなく、例えば、溶剤型粘着剤、エマルジョン型粘着剤、ホットメルト型粘着剤、光重合可能なモノマー型粘着剤等のいずれの形態であっても良い。

【0027】また、上記粘着剤中には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、粘着性付与剤、カップリング剤、充填剤、軟化剤、可塑剤、界面活性剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、消泡剤、難燃剤、帯電防止剤等の各種添加剤の1種もしくは2種以上が添加されていても良い。

【0028】本発明1のマーキングフィルムにおける粘着剤層の乾燥後の厚みは、特に限定されるものではないが、20～50 $\mu$ mであることが好ましい。粘着剤層の乾燥後の厚みが20 $\mu$ m未満であると、十分な粘着性（タック）や粘着力を得られないことがあり、逆に粘着剤層の乾燥後の厚みが50 $\mu$ mを超えると、フィルム端部から糊が染み出しやすくなって、これにゴミが附着したり、マーキングフィルムを剥離する時に粘着剤層が凝集破壊を起こして、糊残りを生じることがある。

【0029】本発明1のマーキングフィルムを構成する離型材層用として用いられる離型材としては、例えば、シリコン樹脂系離型剤や長鎖アルキル基ペンダント型グラフトポリマー系離型剤等により、紙やプラスチックフィルム等の少なくとも片面に離型処理を施して得られる離型紙や離型フィルム等が挙げられる。

【0030】本発明1のマーキングフィルムの製造方法は、例えば、上記離型材の離型処理面に前記粘着剤を例えばリバースコート法やホットメルトコート法等により所定の塗工厚みとなるように塗工し、必要に応じて乾燥や冷却等の工程を経た後、前記基材層と積層し、粘着剤層を基材層側に転写することにより、所望のマーキングフィルムを得ることができる。尚、基材層に塗膜層が形成されている場合には、上記粘着剤層の転写は基材層の塗膜層が形成されていない方の側に対して行うことが好ましい。

【0031】次に、本発明2のマーキングフィルムは、上述した本発明1のマーキングフィルムにおいて、基材層がアクリルウレタン樹脂層とウレタン樹脂層とが積層された二層構成となされていることが必要である。

【0032】上記アクリルウレタン樹脂層を形成するアクリルウレタン樹脂とは、アクリル系モノマーと水酸基含有アクリル系モノマーとを共重合させて得られるアクリルポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる樹脂を言う。

【0033】上記アクリル系モノマーとしては、例え

ば、前記アクリル樹脂系粘着剤の作製に用いられ得ると同様の各種（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーが挙げられる。これらの（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0034】水酸基含有アクリル系モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート、カプロラクトン変成（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの水酸基含有アクリル系モノマーは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0035】アクリル系モノマーと水酸基含有アクリル系モノマーとを共重合体させて得られるアクリルポリオールは、特に限定されるものではないが、その重量平均分子量が1000～200000であることが好ましく、また、そのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が0～100℃であることが好ましい。

【0036】アクリルポリオールの重量平均分子量が1000未満であると、満足すべき強度のフィルムが得られないことがあり、T<sub>g</sub>が0℃未満であると、得られるフィルムが粘着性を帯びて使用しづらくなることがある。逆にアクリルポリオールの重量平均分子量が200000を超えると、粘度が高くなって取扱いが難しくなることがあり、T<sub>g</sub>が100℃を超えると、得られる基材層が硬くなり過ぎて、所望の柔軟性が得られない場合がある。

【0037】アクリルポリオールと反応させるためのポリイソシアネート化合物としては、例えば、ウレタン系樹脂の合成に一般的に用いられる各種ポリイソシアネート化合物が挙げられるが、得られるアクリルウレタン樹脂の耐候性を考慮すると、なかでも例えばヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族ジイソシアネート化合物や、脂肪族ジイソシアネート化合物のトリメチロールプロパン付加物、ビウレット体、イソシアヌレート体あるいはそれらの混合物や縮合物等が好適に用いられる。これらのポリイソシアネート化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0038】また、架橋点間距離（ポリイソシアネート化合物の分子量/ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基数）が200～400のポリイソシアネート化合物を30～100重量%含有するポリイソシアネート化合物を用いることがより好ましい。

【0039】前記ウレタン樹脂層を形成するウレタン樹脂とは、例えばポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる樹脂を言う。

【0040】ポリエステルポリオールとしては、例え

ば、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 5-ナフタル酸、2, 6-ナフタル酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸、ドデカメチレンジカルボン酸等のジカルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール等のポリオールとの反応により得られるポリエステルポリオールや、 $\epsilon$ -カプロラクタムを開環重合して得られるポリ- $\epsilon$ -カプロラクトンポリオール等が挙げられる。これらのポリエステルポリオールは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0041】ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等や、ポリテトラメチレングリコールとエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等との共重合体等が挙げられる。これらのポリエーテルポリオールは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0042】ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートポリオール、ポリシクロヘキサジメチレンカーボネートポリオール等が挙げられる。これらのポリカーボネートポリオールは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0043】これらのポリオールは、特に限定されるものではないが、その重量平均分子量が1000~200000であることが好ましく、また、そのTgが0~100℃であることが好ましい。これらのポリオールの重量平均分子量やTgが上記範囲を外れる場合の問題点は、前記アクリルポリオールの場合と同じである。

【0044】ポリオールと反応させるためのポリイソシアネート化合物としては、例えば、前記アクリルポリオールとの反応に用いられ得るのと同様の各種ポリイソシアネート化合物が挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0045】また、本発明2においては、ウレタン樹脂層を形成するウレタン樹脂として、例えば重量平均分子量が10000~80000程度のウレタン樹脂を主成分とするウレタン樹脂系1液型ラッカー等が用いられても良い。

【0046】前記アクリルウレタン樹脂層中及び上記ウレタン樹脂層中には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、光安定剤、紫外線吸収剤、HALS、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤等の各種安定剤の1種もしくは2種以上が添加されていても良い。

【0047】基材層を構成するアクリルウレタン樹脂層とウレタン樹脂層の積層順は、特に限定されるものではなく、アクリルウレタン樹脂層が基材層の表面側（非粘着剤層側）であってウレタン樹脂層が基材層の粘着剤層側であっても良いし、ウレタン樹脂層が基材層の表面側（非粘着剤層側）であってアクリルウレタン樹脂層が基材層の粘着剤層側であっても良いが、耐候性や透明性により優れるアクリルウレタン樹脂層を基材層の表面側（非粘着剤層側）とすることが好ましい。

【0048】アクリルウレタン樹脂層とウレタン樹脂層との積層方法は、特に限定されるものではなく、例えば、グラビアコーター、コンマコーター、リバースコーター、ナイフコーター、スプレーガン、スクリーン印刷機等の塗工機を用いて、先ず一方の層を作製した後、その上に同様の方法で他方の層を作製する方法を採っても良いし、押出成形法等により一方の層を成形した後、その上に上記塗工法で他方の層を作製する方法を採っても良く、また、予め個別に成形された両層を接着させて積層する方法や共押出成形法により両層を一体成形する方法等を採っても良い。

【0049】アクリルウレタン樹脂層を単層で基材層とすると、前記引裂強度が0.8Nを下回り、得られるマーキングフィルムが使用時に裂けやすくなって施工性が低下する。また、ウレタン樹脂層を単層で基材層とすると、前記引裂強度が3Nを上回り、得られるマーキングフィルムのカッティングマシンによるカッティング性が著しく低下して実用性が乏しくなる。

【0050】しかし、本発明2における基材層はアクリルウレタン樹脂層とウレタン樹脂層が積層された二層構成となされているので、前記引裂強度が0.8~3Nの適正な範囲となり、得られるマーキングフィルムは適度なフィルム強度と柔軟性や形状追従性を有すると共に、使用時に裂けることなく、カッティング性も良好な施工性に優れるものとなる。

【0051】図1は本発明2によるマーキングフィルムの一例を示す断面図である。図1に示すように、本発明2のマーキングフィルムの好ましい例は、アクリルウレタン樹脂層を表面側（非粘着剤層側）とし、ウレタン樹脂層を粘着剤層側とする基材層の粘着剤層側に粘着剤層が積層されており、この粘着剤層の非基材層側に離型材層が積層された構成を有している。

【0052】次に、本発明3のマーキングフィルムは、上述した本発明2のマーキングフィルムにおいて、二層構成となされている基材層の表面側（非粘着剤層側）が着色透明層であり、粘着剤層側が白色不透明層であることが必要である。

【0053】基材層の表面側（非粘着剤層側）を着色透明層とする方法としては、例えばシアニンブルーやシアニングリーン等のシアニン系有機顔料を基材層の表面側（非粘着剤層側）となる前記アクリルウレタン樹脂層中

もしくはウレタン樹脂層中に添加したり、これらの有機顔料で着色された印刷インキや塗料で基材層の表面側（非粘着剤層側）となる樹脂層に印刷や塗装を施すことにより、所望の色に着色され且つ透明な表面側（非粘着剤層側）を有する基材層を得ることができる。

【0054】また、基材層の粘着剤層側を白色不透明層とする方法としては、例えば酸化チタンのような隠蔽力の強い白色無機顔料を基材層の粘着剤層側となる前記ウレタン樹脂層中もしくはアクリルウレタン樹脂層中に添加したり、これらの白色無機顔料で着色された印刷インキや塗料で基材層の粘着剤層側となる樹脂層に印刷や塗装を施すことにより、白色に着色され且つ不透明な粘着剤層側を有する基材層を得ることができる。

【0055】上記酸化チタンとしては、例えば、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン等が挙げられるが、なかでも耐候性に優れ隠蔽力も強いルチル型酸化チタンを用いることが好ましい。

【0056】二層構成となされている基材層の表面側（非粘着剤層側）を着色透明層とし、基材層の粘着剤層側を白色不透明層とすることにより、高彩度色の発色性を有し、耐候性にも優れるマーキングフィルムを得ることができる。

【0057】次に、本発明4のマーキングフィルムは、前記本発明2または上記本発明3のマーキングフィルムにおいて、二層構成となされている基材層の各層の厚みが10～80 $\mu$ mであり、全厚みが20～160 $\mu$ mであることが必要である。

【0058】基材層の各層の厚みが10 $\mu$ m未満であるか、基材層の全厚みが20 $\mu$ m未満であると、得られるマーキングフィルムの腰が弱くなって施工性が低下し、逆に基材層の各層の厚みが80 $\mu$ mを超えるか、基材層の全厚みが160 $\mu$ mを超えると、得られるマーキングフィルムの柔軟性や形状追従性が不十分となる。

【0059】

【発明の実施の形態】本発明をさらに詳しく説明するため以下に実施例を挙げるが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、実施例中の「部」は「重量部」を意味する。

【0060】（実施例1）

【0061】（1）基材層の作製

アクリルウレタン樹脂系塗料（商品名「プラニットU#700」、大日本塗料社製、樹脂分100部に対しシアニブルー有機顔料5部添加）の樹脂分100部に対し、ヒンダードアミン系光安定剤（商品名「チヌビン622」、チバススペシャルティケミカルズ社製）0.2部、紫外線吸収剤（商品名「チヌビン327」、チバススペシャルティケミカルズ社製）0.2部及びポリイソシアネート化合物（商品名「コロネートHL」、日本ポリウレタン工業社製）6.5部を添加したアクリルウレタン樹脂系組成物を、リバースコーターを用いて、ポリエ

チレンテレフタレート（PET）フィルム上に乾燥後の塗工厚みが40 $\mu$ mとなるように塗工し、乾燥して、厚み40 $\mu$ mの青色に着色された透明なアクリルウレタン樹脂層を作製した。

【0062】次いで、ウレタン樹脂系塗料（商品名「プラニットU#500」、大日本塗料社製、樹脂分100部に対しルチル型酸化チタン無機顔料30部添加）の樹脂分100部に対し、ヒンダードアミン系光安定剤「チヌビン622」0.2部、紫外線吸収剤「チヌビン327」0.2部及びポリイソシアネート化合物「コロネートHL」6.5部を添加したウレタン樹脂系組成物を、リバースコーターを用いて、上記で得られたアクリルウレタン樹脂層の上に乾燥後の塗工厚みが40 $\mu$ mとなるように塗工し、乾燥して、厚み40 $\mu$ mの青色に着色された透明なアクリルウレタン樹脂層の上に厚み40 $\mu$ mの白色に着色された不透明なウレタン樹脂層が積層されてなる全厚み80 $\mu$ mの二層構成の基材層を作製した。

【0063】（2）マーキングフィルムの作製  
コンマコーターを用いて、シリコーン樹脂系離型剤で離型処理が施された離型紙の離型処理面に、2液架橋型の溶剤型アクリル樹脂系粘着剤を乾燥後の塗工厚みが40 $\mu$ mとなるように塗工し、乾燥して、厚み40 $\mu$ mの粘着剤層と離型紙とからなる積層体を作製した。次いで、この積層体の粘着剤層側を（1）で得られた基材層のウレタン樹脂層側にラミネートして積層し、マーキングフィルムを作製した。

【0064】（3）評価

上記で得られた基材層とマーキングフィルムの性能（①引裂強度、②彩度、③カッティング性、④施工性、⑤耐候性）を以下の方法で評価した。その結果は表1に示した。

【0065】①引裂強度：JIS K-7128のB法（エルメンドルフ引裂法）に準拠して、基材層の引裂強度を測定した。

【0066】②彩度：分光測色計（商品名「CM-3700d」、ミノルタ社製）を用いて、マーキングフィルムの彩度（マンセル値のC値）を測定した。上記C値が10以上であれば高彩度と言える。

【0067】③カッティング性：カッティングマシン（商品名「CG45」、MIMAKI社製）を用いて、マーキングフィルムのカッティングを実施し、下記3点法の判定基準でカット性を評価した。

〔判定基準〕

3点…問題なくカッティングできた

2点…鋭角部でフィルムのカット不良による捲れが部分的に発生した

1点…鋭角部でフィルムのカット不良による捲れが顕著に発生した

【0068】④施工性：図2は施工性の評価に用いたコルゲート板を示す断面図である。マーキングフィルムの

離型紙を剥離して、図2に示す三次曲面を有するコルゲート板の山部にマーキングフィルムの粘着剤層側を接着させ、次いでコルゲート板の谷部へ専用の施工工具を用いて押し込んで接着させ、23℃の雰囲気下に3日間放置した後、マーキングフィルムの浮きの状態を目視で観察し、下記5点法の判定基準で施工性を評価した。

〔判定基準〕

- 5点……谷部に浮きが全く発生しなかった  
 4点……谷部へ押し込む時にマーキングフィルムの裂けが部分的に発生した  
 3点……谷部に若干の浮きが発生した  
 2点……谷部へ押し込む時にマーキングフィルムの裂けが顕著に発生した  
 1点……谷部に著しい浮きが発生した

【0069】⑥耐候性：マーキングフィルムをカーボンアークサンシャイン型ウエザロメーターで2000時間促進曝露した後、分光測色計「CM-3700d」を用いて、促進曝露前後の色差を測定した。耐候性の良否の判断基準は、上記色差が6以下で良好、6超～8以下で可、8以上で不可である。

【0070】（実施例2）基材層の作製において、アクリルウレタン樹脂層として、アクリルウレタン樹脂系塗料（商品名「Q-193」、三井化学社製、樹脂分100部に対しシアニングリーン有機顔料4部添加）の樹脂分100部に対し、ポリイソシアネート化合物（商品名「デュラネートE-405-80T」、旭化成工業社製）23.1部を添加したこと以外は実施例1の場合と同様にして、マーキングフィルムを作製した。

【0071】（実施例3）基材層の作製において、実施例1のウレタン樹脂系塗料及びポリイソシアネート化合物に変えて、ポリエステルウレタン樹脂系塗料（商品名「R-263」、日本ビーケミカル社製、樹脂分100部に対しルチル型酸化チタン無機顔料30部添加）の樹脂分100部に対し、ポリイソシアネート化合物「デュラネートE-405-80T」23.1部を添加したこ

と以外は実施例1の場合と同様にして、マーキングフィルムを作製した。

【0072】（実施例4）基材層の作製において、アクリルウレタン樹脂層の厚みを20 $\mu$ mとし、ウレタン樹脂層の厚みを50 $\mu$ mとしたこと以外は実施例1の場合と同様にして、マーキングフィルムを作製した。

【0073】（実施例5）基材層の作製において、アクリルウレタン樹脂系塗料「プラニットU#700」の樹脂分100部に対し、シアニングリーン有機顔料5部の代わりに、ルチル型酸化チタン無機顔料30部を添加し、ウレタン樹脂系塗料「プラニットU#500」の樹脂分100部に対し、ルチル型酸化チタン無機顔料30部の代わりに、シアニングリーン有機顔料5部を添加し、さらにアクリルウレタン樹脂層とウレタン樹脂層との積層順序を逆にしたこと以外は実施例1の場合と同様にして、マーキングフィルムを作製した。

【0074】（比較例1）基材層を厚み50 $\mu$ mのアクリルウレタン樹脂層の単層としたこと以外は実施例1の場合と同様にして、マーキングフィルムを作製した。

【0075】（比較例2）基材層を厚み50 $\mu$ mのウレタン樹脂層の単層としたこと以外は実施例1の場合と同様にして、マーキングフィルムを作製した。

【0076】（比較例3）基材層の作製において、アクリルウレタン樹脂層の厚みを5 $\mu$ mとしたこと以外は実施例1の場合と同様にして、マーキングフィルムを作製した。

【0077】（比較例4）基材層の作製において、ウレタン樹脂層の厚みを5 $\mu$ mとしたこと以外は実施例1の場合と同様にして、マーキングフィルムを作製した。

【0078】実施例2～5及び比較例1～4で得られた基材層及びマーキングフィルムの性能を実施例1の場合と同様にして評価した。その結果は表1に示した。

【0079】

【表1】

		実 施 例					比 較 例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
評 価 結 果	引裂強度(N)	2.058	1.764	1.568	2.450	2.058	0.588	4.410	3.430	0.686
	彩度(マンセル値のC値)	11.8	12.5	11.6	12.1	11.8	7.5	7.2	11.6	11.2
	カッティング性(点)	3	3	3	3	3	3	1	1	3
	施工性(点)	5	5	5	5	5	2	3	3	2
	耐候性(色差)	4.2	5.1	4.6	5.5	4.4	5.5	5.5	15.2	8.5

【0080】

【発明の効果】以上述べたように、本発明のマーキングフィルムは、適度なフィルム強度と柔軟性や形状追従性を有するので、使用時のカッティング性や施工性に優れると共に、高彩度色の発色性や耐候性に富み、且つ、焼

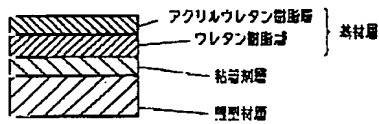
却時に有害ガスを発生するハロゲンを実質的に含まないので、使用後は焼却処理による廃棄が容易にできる低環境負荷型のマーキングフィルムである。

【0081】

【図面の簡単な説明】

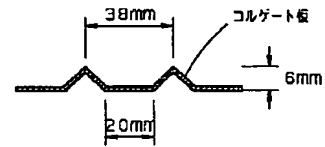
【図1】本発明2によるマーキングフィルムの一例を示す断面図である。

【図1】



【図2】施工性の評価に用いたコルゲート板を示す断面図である。

【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4F100 AK01A AK01C AK25B AK25C  
 AK42A AK51A AK51C AR00B  
 BA02 BA03 BA10B BA10C  
 CC00C GB90 HB00A HB00C  
 JA20 JA20A JA20C JB12B  
 JB16A JB16C JK01 JK03A  
 JK03C JK13 JL00 JL01  
 JL09 JL10A JL10C JL13B  
 JN01C YY00 YY00A YY00C  
 4J004 AA05 AA09 AA10 AA11 AB01  
 AB03 AB07 CA04 CA06 CB03  
 CC03 DA01 FA01